

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

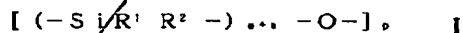
(11) Publication number: **05132559 A**(43) Date of publication of application: **28.05.93**

(51) Int. Cl.

C08G 77/50
G03F 7/039
G03F 7/075
H01L 21/027

(21) Application number: **03325315**(22) Date of filing: **13.11.91**(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY**(72) Inventor: **TANAKA MASATO
YAMASHITA HIROSHI**

(54) **POLYSILOXANE COMPOUND, ITS
 PRODUCTION, AND PHOTSENSITIVE
 MATERIAL PREPARED THEREFROM**

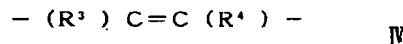
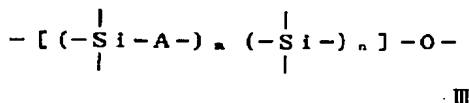


(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare effectively by a simple operation the subject compd. having a main chain modified with an org. chain by reacting a polysiloxane compd. having an Si-Si bond with an org. unsatd. compd. in the presence of a Pd catalyst to thereby insert the org. compd. into the Si-Si bond.



CONSTITUTION: A polysiloxane compd. having at least one Si-Si bond [e.g. a compd. of formula I (wherein R^1 and R^2 are each alkyl, aryl, aralkyl, alkenyl, or halogen; $2m+n\geq 6$; and $p\geq 2$)] is reacted with an org. unsatd. compd. [e.g. an acetylene compd. of formula II (wherein R^3 and R^4 are each H, alkyl, aryl, heterocyclic, or silyl)] in the presence of a Pd catalyst to thereby insert the unsatd. compd. into the Si-Si bond of the polysiloxane compd., thus giving the objective compd. having a main chain of formula III {wherein A is a divalent org. group [e.g. a group of formula IV (wherein R^3 and R^4 are each as defined above)]; and (m) and (n) are each as defined above}.



COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

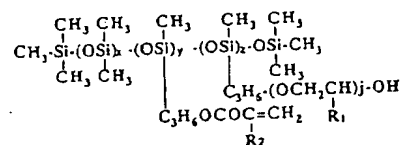
no PAG
no polysiloxane

(54) NEW MODIFIED POLYSILOXANE COMPOUND AND RADIATION-CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

- (11) 5-132557 (A) (43) 28.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-294566 (22) 11.11.1991
 (71) KAO CORP (72) ATSUSHI ISHIKAWA
 (51) Int. Cl⁵. C08G77/38, C08F2/54, C08F299/08, C08G77/46, C08K5/10, C08K5/17, C08L83/10, G11B7/24

PURPOSE: To prepare the subject compsn. capable of forming a film which retains excellent clarity, water repellency, and hardness for a long time and is useful for forming a hard coating film of an optical disc by incorporating a specific modified polysiloxane compd. into the compsn.

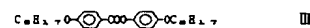
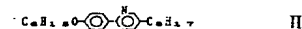
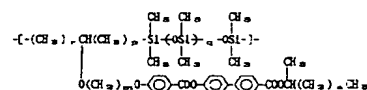
CONSTITUTION: A modified polysiloxane compd. of the formula (wherein R₁ and R₂ are each H or CH₃; 0 ≤ x ≤ 200; 4 ≤ y ≤ 30; 1 ≤ z ≤ 40; (y+z)/x ≥ 0.25; and 5 ≤ j ≤ 20) is incorporated into a compsn. The compd. is useful as a modifier or surface protective agent for a molded plastic article and is esp. suitable as an additive for an ultraviolet-curable resin for forming a hard coating film of an optical disc. An ultraviolet-curable compsn. (mainly comprising a monomer having at least three (meth)acryloyl groups) contg. the compd. forms a coating film retaining excellent clarity, water repellency, and hardness for a long time.

**(54) NEW HIGH-MOLECULAR COMPOUND AND FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME**

- (11) 5-132558 (A) (43) 28.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-325074 (22) 14.11.1991
 (71) IDEMITSU KOSAN CO LTD (72) HIROYUKI ENDO(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08G77/50, C09K19/38, G02F1/13

PURPOSE: To prepare the subject compsn. which allows easy control of orientation, has an excellent orientability, responds quickly, and is suitable as a display element of a large or curved screen by compounding a high-molecular compd. comprising specific repeating units with a low-molecular smectic liq. crystal compd.

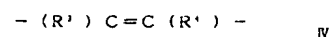
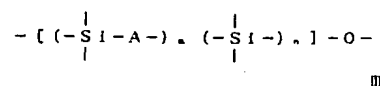
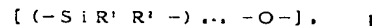
CONSTITUTION: A high-molecular compd. comprising repeating units of formula I wherein (r) and (p) are each 2-5; (q) is 4-20; (m) is 8-12; (a) 1-8; and * is an asymmetric carbon atom) is compounded with a low-molecular smectic liq. crystal compd. (e.g. a compd. of formula II or III) to give the objective compsn. which allows easy control of orientation, has an excellent orientability, responds quickly to an external factor, and is suitable as a display element for a large or curved screen.

**(54) POLYSILOXANE COMPOUND, ITS PRODUCTION, AND PHOTSENSITIVE MATERIAL PREPARED THEREFROM**

- (11) 5-132559 (A) (43) 28.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-325315 (22) 13.11.1991
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (72) MASATO TANAKA(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08G77/50, G03F7/039, G03F7/075, H01L21/027

PURPOSE: To prepare effectively by a simple operation the subject compd. having a main chain modified with an org. chain by reacting a polysiloxane compd. having an Si-Si bond with an org. unsatd. compd. in the presence of a Pd catalyst to thereby insert the org. compd. into the Si-Si bond.

CONSTITUTION: A polysiloxane compd. having at least one Si-Si bond (e.g. a compd. of formula I (wherein R¹ and R² are each alkyl, aryl, aralkyl, alkenyl, or halogen; 2 ≤ m+n ≤ 6; and p ≥ 2)) is reacted with an org. unsatd. compd. (e.g. an acetylene compd. of formula II (wherein R³ and R⁴ are each H, alkyl, aryl, heterocyclic, or silyl)) in the presence of a Pd catalyst to thereby insert the unsatd. compd. into the Si-Si bond of the polysiloxane compd., thus giving the objective compd. having a main chain of formula III (wherein A is a divalent org. group (e.g. a group of formula IV (wherein R³ and R⁴ are each as defined above)); and (m) and (n) are each as defined above).



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132559

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/50	NUM	8319-4 J		
G 0 3 F 7/039				
7/075	5 1 1			
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 有	請求項の数 8 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平3-325315

(22)出願日 平成3年(1991)11月13日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 田中 正人

茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院化学技術研究所内

(72)発明者 山下 浩

茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院化学技術研究所内

(74)指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

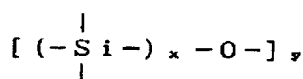
(54)【発明の名称】 ポリシロキサン系ケイ素化合物、その製造方法、およびそれを用いた感光性材料

(57)【要約】

【目的】 ビス(シリル)有機基骨格を有するポリシロキサン系ケイ素化合物、その製造方法、およびそれを用いた感光性材料を提供する。

【構成】 一般式

【化1】



(式中、x、yは、 $2 \leq x \leq 6$ 、 $y \geq 2$ の関係を満たす整数を表わす。)で表わされるポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合の一部あるいは全部に、パラジウム触媒を用いて、アセチレン類あるいはキノン類等の不飽和有機化合物を挿入させ、1, 2-ビスシリルアルケン骨格あるいはビスシロキシ芳香環骨格等のビス(シリル)有機基骨格を有するポリシロキサン系ケイ素化合物を製造する方法、およびそれにより得られる新規なポリシロキサン系ケイ素化合物。それらは紫外光照射により光分解を起こし、感光性材料として有用である。

1

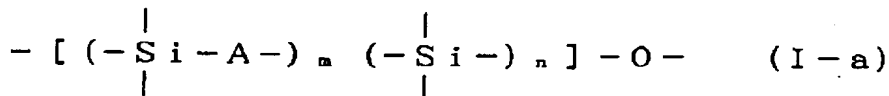
2

【特許請求の範囲】

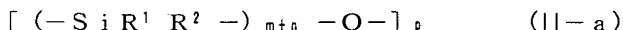
【請求項1】 パラジウム触媒存在下、少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物の*

*ケイ素-ケイ素結合の少なくとも一つに、不飽和有機化合物を挿入させ一般式

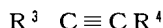
【化1】



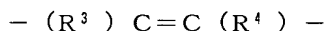
(式中、Aは2価の有機基を表わし、m、nは、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ 、 $2 \leq m+n \leq 6$ の関係を満たす整数を表わす。) で表わされる骨格を有する化合物を得ることを特※10



(式中、 R^1 、 R^2 は、アルキル基、アリール基、アラ
ルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ
基、アラルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、もしくは
ハロゲン原子の中から選ばれる互いに同一もしくは相★



(式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アリー
ル基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シロ
キシアルキル基、アルコキシカルボニル基、もしくはシ☆



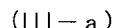
(式中、 R^3 および R^4 は前記式(II-a)中のものと
同じ。) で表わされることを特徴とする請求項1または
2記載の方法。

※徴とするポリシロキサン系ケイ素化合物の製造方法。

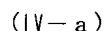
【請求項2】 少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を
有するポリシロキサン化合物が、一般式

★異なる1価の基を表わし、m、n、pは、 $2 \leq m+n \leq 6$ 、 $p \geq 2$ の関係を満たす整数を表わす。) で表わされ
ることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 不飽和有機化合物が、一般式

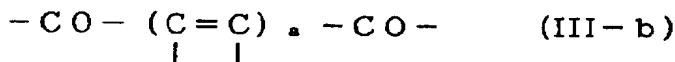


☆リル基の中から選ばれる互いに同一もしくは相異なる1
価の基を表わす。) で表わされるアセチレン類であり、
2価の有機基Aが、一般式

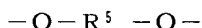


◆【請求項4】 不飽和有機化合物が、環内炭素数が20
以下の芳香族化合物を母体化合物とし、一般式

【化2】



(式中、aは0以上3以下の整数を表わす。) で表わさ
れる骨格を有するキノン類であり、2価の有機基Aが、*

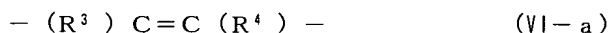


(式中、 R^5 は、環内炭素数20以下の芳香族炭化水素
化合物から、最短b個 ($b=0, 2, 4$, または6) の
環内炭素原子で隔てた2個の環内炭素原子にそれぞれ結
合した2個の水素原子を取り除いて得られる2価の芳香※



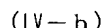
(式中、 R^1 、 R^2 は、アルキル基、アリール基、アラ
ルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ
基、アラルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、もしくは
ハロゲン原子の中から選ばれる互いに同一もしくは相
異なる1価の基を表わし、Aは2価の有機基を表わし、
r、s、t、uは、 $r \geq 1$ 、 $s \geq 1$ 、 $2 \leq r+s \leq 6$ 、
t ≥ 1 、u ≥ 0 、 $t+u \geq 2$ の関係を満たす整数を表わ
す。) で表わされることを特徴とするポリシロキサン系
ケイ素化合物。

【請求項6】 2価の有機基Aが、一般式



(式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アリー
ル基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シロ
キシアルキル基、アルコキシカルボニル基、もしくはシ
リル基の中から選ばれる互いに同一もしくは相異なる1
価の基を表わす。) で表わされるアルケニレン基である

*一般式



30 ※環基を表わす。) で表わされるジオキシアリーレン基で
あることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項5】 一般式

ことを特徴とする請求項5のポリシロキサン系ケイ素化
合物。

【請求項7】 2価の有機基Aが、一般式



(式中、 R^5 は、環内炭素数20以下の芳香族炭化水素
化合物から、最短b個 ($b=0, 2, 4$, または6) の
環内炭素原子で隔てた2個の環内炭素原子にそれぞれ結
合した2個の水素原子を取り除いて得られる2価の芳香
環基を表わす。) で表わされるジオキシアリーレン基で
あることを特徴とする請求項5のポリシロキサン系ケイ
素化合物。

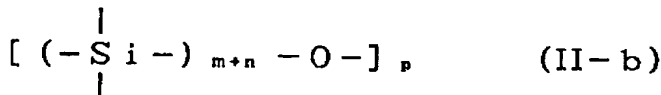
【請求項8】 請求項5～7に記載されたポリシロキサ
ン系ケイ素化合物を有することを特徴とする感光性材
料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合に不飽和有機化合物を挿入させるポリシロキサン系ケイ素化合物の効率的製造方法、それにより得られる新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、およびそれを用いる感光性材料に関するものである。

【0002】本発明の方法により製造されるポリシロキサン系ケイ素化合物は、現在さまざまな産業分野で広範に利用されているシリコン類の類縁化合物であり、各種のオイル、グリース、ゴム、ワニス等としての用途が*10



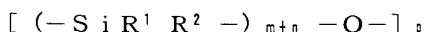
(式中、m、n、pは、 $2 \leq m+n \leq 6$ 、 $p \geq 2$ の関係を満たす整数を表わす。)で表わされる骨格を有するポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合に不飽和有機化合物を挿入させ、ビス(シリル)有機基骨格を有するポリシロキサン系ケイ素化合物を製造した例は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合に不飽和有機化合物を挿入させ有機基で主鎖を修飾したポリシロキサン化合物を製造する方法、それにより得られる新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、および、それらを用いる新規な感光性材料を提供することをその課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題※



(式中、 R^1 、 R^2 は、アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラールキルオキシ基、アルケニルオキシ基、もしくはハロゲン原子の中から選ばれる互いに同一もしくは相異なる1個の基を表わし、m、n、pは、 $2 \leq m+n \leq 6$ 、 $p \geq 2$ の関係を満たす整数を表わす。)で表わされる骨格を有するポリシロキサンである。式(II-a)中の置換基 R^1 、 R^2 を例示すればハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子等、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基等、アラールキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等、アルケニル基としてはスチリル基、ビニル基、アリル基等、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等、アリーロキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等、アラールキルオキシ基としてはベンジルオキシ

*見込まれる。また本発明により提供されるポリシロキサン系ケイ素化合物が、二重結合や各種の芳香環等の感光性部位を有する場合、それらはそれぞれ特徴的なUV吸収を示すので、新規感光性材料としてそれらを利用できる。

【0003】

【従来の技術】一般式

【0004】

【化3】

※を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、パラジウム触媒存在下、ケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合に有機不飽和化合物が速やかに挿入するという新規な事実を見だし、それに基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明によれば、パラジウム触媒存在下、少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物を、有機不飽和化合物と反応させることを特徴とする、ビス(シリル)有機基骨格を有するポリシロキサン化合物の製造方法、それにより得られる新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、およびそれを用いた新規な感光性材料が提供される。

【0008】本発明において原料として用いられる少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物は、一般式



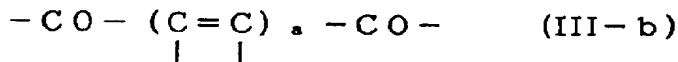
基、フェネチルオキシ基、ナフチルメチルオキシ基等、アルケニルオキシ基としてはスチリルオキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基等が挙げられる。それらの置換基等を有する一般式(II-a)で表わされるポリシロキサン化合物を例示すれば、ポリ[オキシ(テトラメチルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(ヘキサメチルトリシラニレン)]、ポリ[オキシ(オクタメチルトetraシラニレン)]、ポリ[オキシ(デカメチルペンタシラニレン)]、ポリ[オキシ(ドデカメチルヘキサシラニレン)]、ポリ[オキシ(テトラエチルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1,2,2-トリメチル-2-フェニルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1,2-ジメチル-1,2-ジフェニルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(テトラフェニルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1,2-ジベンジル-1,2-ジメチルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1,2-ジメチル-1,2-ジスチリルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(テトラメ

トキシジシラニレン)]、ポリ [オキシ (テトラフェノキシジシラニレン)]、ポリ [オキシ (1, 2-ベンジロオキシ-1, 2-ジメチルジシラニレン)]、ポリ {オキシ [1, 2-ジメチル-1, 2-ジ (ビニルオキシ) ジシラニレン] }、ポリ [オキシ (1, 2-ジクロロ-1, 2-ジメチルジシラニレン)] 等を挙げることができる。

【0009】一方、本発明において用いられる不飽和有機化合物は、アセチレン類、キノン類等の不飽和有機化合物である。この中のアセチレン類は、一般式



(式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シロキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、あるいはシリル基の中から選ばれる互いに同一あるいは相異なる1個の基を表わす。) で表わされるものである。式(III-a) 中、 R^3 、 R^4 で表わされる基のうち水素原子以外のものを例示すると、アルキル基としては、メチル基、エチル基、ヘキシル基、オクチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等、複素環基としては、チエニル基、ピリジル基、フリル基等、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等、アリーロキシ基としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等、シロキシアルキル基としては、トリメチルシロキシメチル基、*

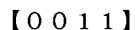


(式中、aは0以上3以下の整数を表わす。) で表わされる骨格を有するキノン類であり、環上の水素原子が、炭化水素基 (メチル基、エチル基、tert-ブチル基等)、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、含酸素基 (メトキシ基、アセチル基、メトキシカルボニル基等)、含窒素基 (シアノ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基等)、もしくは含硫黄基 (クロロスルホニル基、メシル基、メタンスルフィニル基、メチルチオ基等) 等の1個の基で置換されていても差し支えない。それらキノン類を例示すれば、oまたはp-ベンゾキノ

【0012】反応に供される不飽和有機化合物の量は、原料ケイ素化合物におけるケイ素-ケイ素結合の数をm

*2-トリメチルシロキシエチル基、3-トリメチルシロキシプロピル基等、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基等が挙げられる。また、 R^3 、 R^4 で表わされる基が、アリール基、複素環基を有する場合、環上の水素原子は他の基で置換されていても差し支えなく、このような置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シロキシ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。したがって、上記一般式(III-a) で表わされるアセチレン類を例示すれば、無置換アセチレン、プロピン、1-ブチン、1-オクチン、1-デシン、フェニルアセチレン、4-トリメチルシロキシフェニルアセチレン、4-エチニル-N, N-ジメチルアニリン、2-エチニルナフタレン、2-エチニルチオフェン、4-エチニルピリジン、エチルエチニルエーテル、フェニルエチニルエーテル、3-トリメチルシロキシプロピン、プロピオール酸エチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル、トリメチルシリルアセチレン、クロロジメチルシリルアセチレン等を挙げることができる。

【0010】また、本発明において用いられるキノン類は、環内炭素数が20以下の芳香族化合物を母体化合物とし、一般式



【化4】

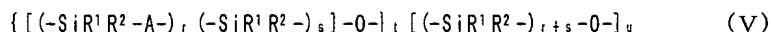
とし、生成物において導入される有機基の数をnとすると、所望のn/m比に応じて任意に選ぶことができるが、原料ケイ素化合物に対するモル比は1/m以上、通常は1/mから10である。

【0013】本発明において用いられるパラジウム触媒としては、パラジウム錯体、パラジウム塩、担持パラジウム触媒等、各種のものを使用できる。それらをさらに具体的に示すと、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム、ジ-μ-クロロビス (π-アリル) ニパラジウム、ジクロロ (η-1, 5-シクロオクタジエン) パラジウム、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (トリメチルホスフィン) パラジウム、ジョードビス (ジエチルフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (トリブチルホスフィン) パラジウム、ジブromo [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] パラジウム、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (トリ-ortho-トリルホスフィン) パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、活性炭担持パラジウム等が挙げられる。これらの錯体、塩等は、2種以上同時に用いたり、上記例示した金属錯体に含まれる配位子や1-ホスファ-2, 6, 7-

トリオキサ-4-エチルビシクロ[2.2.2]オクタンやトリメチルホスファイト等の配位子と共存させて使用することもできる。

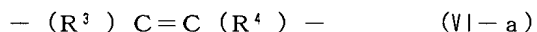
【0014】パラジウム触媒のポリシロキサン化合物あるいは不飽和有機化合物に対するモル比は、任意に選ぶことができるが、通常、ポリシロキサン化合物の1モル構成繰返し単位に対し0.00001~0.5モルの範囲である。

【0015】本発明の反応は、0℃以上、好ましくは20~200℃の反応温度で実施される。また、本発明の方法は溶媒の有無にかかわらず実施できるが、溶媒を用いる場合は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサ *



(式中、 R^1 、 R^2 は、前記式(II-a)中のものと同じである。またAは2価の有機基を表わし、 r 、 s 、 t 、 u は、 $r \geq 1$ 、 $s \geq 1$ 、 $2 \leq r+s \leq 6$ 、 $t \geq 1$ 、 $u \geq 0$ 、 $t+u \geq 2$ の関係を満たす整数を表わす。)

【0018】一般式(V)中、Aはアルケニレン基、ジオキシアリーレン基等の2価の有機基で、Aがアルケニレン基、ジオキシアリーレン基である場合には、それらはそれぞれ下記の一般式(VI-a)、(VI-b)で表わされる。



(式中、 R^3 、 R^4 は、式(III-a)中のものと同じである。)



(式中、 R^5 は、環内炭素数20以下の芳香族炭化水素化合物から、最短b個($b=0, 2, 4$, または6)の環内炭素原子で隔てた2個の環内炭素原子にそれぞれ結合した2個の水素原子を取り除いて得られる2価の芳香環基を表わす。 R^5 の具体例としてはo-又はp-フェニレン、1,2-又は1,4-ナフチレン、9,10-フェナントリレン等が挙げられる。)

【0019】本発明のポリシロキサン系ケイ素化合物の分子量は、通常500~1000000、好ましくは2000~500000であるがこれに限定されるものではない。

【0020】本発明の方法によれば、ケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合部位の一部あるいは全部を、1,2-ビスシロキシアルケン骨格あるいはビスシロキシ芳香環骨格等に変換することができる。こうして得られた高分子ケイ素化合物が、残存ケイ素-ケイ素結合や二重結合、各種の芳香環等の感光性部位を有する場合、それらは溶液あるいは薄膜状態で光照射により一般に分子量低下を起こす。したがって、これらポリシロキサン系ケイ素化合物は、ポジ型感光材料として利用できる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるもので

*ン、デカリン等の炭化水素溶媒やジブチルエーテル等のエーテル系溶媒の他、原料のポリシロキサン化合物および不飽和有機化合物と反応するものを除いた各種の有機溶媒を用いることができる。

【0016】反応混合物からの目的生成物の分離精製は、一般に蒸留、クロマトグラフィー、再結晶または再沈殿等の有機化学的に通常用いられる手段により、容易に達せられる。

【0017】また、本発明により提供される新規なポリシロキサン系ケイ素化合物は、下記の一般式(V)で表わされるものである。

はない。

【0022】実施例1

ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.008mmol、1-ホスファ-2,6,7-トリオキサ-4-エチルビシクロ[2.2.2]オクタン0.016mmol、ポリ[オキシ(テトラメチルジシラニレン)](重量平均分子量 1.6×10^5 、分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量)2.8、1分子当りのケイ素-ケイ素結合の平均個数433個)52.8mg(構成繰返し単位当り0.40mmol)、フェニルアセチレン 0.48mmol、およびベンゼン 0.1mlを窒素下、封管中120℃で2時間加熱した。褐色反応溶液にベンゼンを加えろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。褐色濃縮物をベンゼン-エタノールから再沈殿させた結果、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の55%にフェニルアセチレンが挿入した淡褐色高粘性液体の高分子ケイ素化合物(オキシ(1,1,4,4-テトラメチル-2または3-フェニル-1,4-ジシラニレン)およびオキシ(テトラメチルジシラニレン)を構成繰返し単位とし、それらの存在比が55:45である共重合体型の高分子ケイ素化合物)が59.0mg(構成繰返し単位当り0.31mmol、収率78%)得られた。

【0023】この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量(標準ポリスチレン基準): 2.7×10^4

分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量): 2.9

^1H-NMR ($CDCl_3$, TMS): δ -0.12~0.41(m, H_3C-Si), 6.18~6.42(m, $HC=$), 6.91~7.35(b r m, ベンゼン環プロトン) ppm (-0.12~0.41のシグナルと6.18~6.42のシグナルとの積分強度比は21.8:1。)

IR(KBr): 1596 w, 1576 w, 1544 w, 1490 m, 1442 w, 140

4 w, 1292 w, 1254 s, 1204 w, 1030 s, 924 m, 846 s, 822 s, 780 s, 736 m, 698 s, 542 w, 476 m cm^{-1}
 UV (THF) : λ_{max} 255 nm

【0024】実施例2

フェニルアセチレン 0.48mmol のかわりに、
 9, 10-フェナントレンキノ 0.44mmol を
 用いる他は、実施例1と同様に、反応、ろ過および濃縮
 を行い、得られた褐色濃縮物をベンゼン-イソプロピル
 アルコールから再沈殿させた結果、淡黄色固体の高分子
 ケイ素化合物、ポリ[オキシ(ジメチルシリレン)オキ
 シー9, 10-フェナントリレンオキシ(ジメチルシリ
 レン)] が57.7mg (構成繰り返し単位当り0.1
 7mmol、収率42%) 得られた。

【0025】この高分子ケイ素化合物の物性値およびス
 ペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量(標準ポリスチレン基準) : 2.5×10^4

分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量) : 2.3

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) : δ -0.05
 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 7.27-7.49
 (m, 4H, フェナントレン環プロトン), 8.03,
 8.07, and 8.52 (それぞれ s, 4H, フェナ
 ントレン環プロトン) ppm

UV (THF) : λ_{max} 261, 302, 314
 nm

【0026】実施例3

ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.003mmol、1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサ-4-エチルビシクロ[2.2.2]オクタン0.006mmol、ポリ[オキシ(テトラメチルジシラニレン)] (重量平均分子量 1.6×10^5 、分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量) 2.8、1分子当りのケイ素-ケイ素結合の平均個数433個) 66.0mg (構成繰り返し単位当り0.50mmol)、9, 10-フェナントレンキノ 0.15mmol、およびベンゼン0.1 ml を窒素下、封管中120℃で1.5時間加熱した。褐色反応溶液にベンゼンを加えろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。褐色濃縮物をベンゼン-イソプロピルアルコールから再沈殿させた結果、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の27%に9, 10-フェナントレンキノが挿入したゴム状灰色固体の高分子ケイ素化合物(オキシ(ジメチルシリレン)オキシ-9, 10-フェナントリレンオキシ(ジメチルシリレン)およびオキシ(テトラメチルジシラニレン)を構成繰り返し単位とし、それらの存在比が27:73である共重合体型の高分子ケイ素化合物)が53.8mg (構成繰り返し単位当り0.29mmol、収率57

%) 得られた。

【0027】この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量(標準ポリスチレン基準) : 1.8×10^5

分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量) : 2.9

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) : δ -0.07
 -0.30 (m, 12H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 7.22
 -7.63, 8.00-8.27, 8.41-8.68 (それぞれ m, 8H, フェナントレン環プロ
 トン) ppm (-0.07-0.30のシグナルと8.41-8.68のシグナルとの積分強度比は22.0 : 1。)

IR (KBr) : 1618 m, 1602 m, 1494 m, 1454 m, 1344 m, 1252 s, 1062 s, 1034 s, 930 m, 842 s, 810 s, 770 s, 758 s, 726 cm^{-1}

UV (THF) : λ_{max} 264, 304, 316
 nm

【0028】実施例4

ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.003mmol、1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサ-4-エチルビシクロ[2.2.2]オクタン0.006mmolのかわりにジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.003mmol、9, 10-フェナントレンキノ 0.15mmolのかわりに1, 4-ベンゾキノ 0.15mmolをそれぞれ用いる他は、実施例3と同様に、反応、ろ過および濃縮を行い、得られた褐色濃縮物をベンゼン-メチルアルコールから再沈殿させた結果、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の28%に1, 4-ベンゾキノが挿入した淡褐色高粘性液体の高分子ケイ素化合物(オキシ(ジメチルシリレン)オキシ-p-フェニレンオキシ(ジメチルシリレン)およびオキシ(テトラメチルジシラニレン)を構成繰り返し単位とし、それらの存在比が28:72である共重合体型の高分子ケイ素化合物)が66.7mg (構成繰り返し単位当り0.41mmol、収率82%) 得られた。

【0029】この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量(標準ポリスチレン基準) : 1.8×10^5

分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量) : 2.4

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) : δ 0.04-0.31 (m, 12H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 6.69-6.74 (m, 4H, ベンゼン環プロトン) ppm (0.04-0.31のシグナルと6.69-6.74

のシグナルとの積分強度比は10.9:1.)

IR (neat): 1503 s, 1402 m,
1250 s, 1050 s, 930 s, 83
6 m, 800 s, 766 s, 680 m,
642 m, 520 w cm^{-1}

UV (THF): λ_{max} 290 nm

【0030】実施例5

実施例3で得られた高分子ケイ素化合物のベンゼン溶液
(3mg/1ml)に低圧水銀灯(30W)で紫外光を
照射したところ、高分子ケイ素化合物の重量平均分子量
は、未照射時の 1.8×10^5 から、10分照射後の 10^5 、30分照射後の 10^4 に順次低下することがわか
った。

10

【0031】

【発明の効果】本発明の方法により、アセチレン類ある
いはキノン類等の入手容易な不飽和有機化合物、および
少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を有するポリシロ
キサン化合物から、1,2-ビスシロキシアルケン骨格
あるいはビスシロキシ芳香環骨格等の有機基を有するポ
リシロキサン系ケイ素化合物を、簡単な操作で効率よく
製造でき、またそれらの分離、精製も容易である。ま
た、本発明により、1,2-ビスシロキシアルケン骨格
あるいはビスシロキシ芳香環骨格等で主鎖が修飾された
新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、およびそれを用
いた新規な感光性材料が提供される。したがって、本発
明の工業的意義は多大である。

【手続補正書】

【提出日】平成4年9月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、少なくとも一つのケイ
素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物のケイ素
-ケイ素結合に不飽和有機化合物を挿入させるポリシロ
キサン系ケイ素化合物の効率的製造方法、それにより得
られる新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、およびそ
れを用いる感光性材料に関するものである。

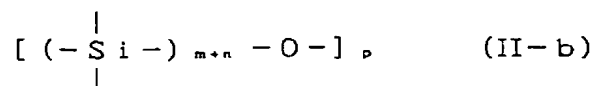
【0002】本発明の方法により製造されるポリシロキ
サン系ケイ素化合物は、現在さまざまな産業分野で広範
に利用されているシリコン類の類縁化合物であり、各
種のオイル、グリース、ゴム、ワニス等としての用途が
見込まれる。また本発明により提供されるポリシロキサ
ン系ケイ素化合物が、二重結合や各種の芳香環等の感光
性部位を有する場合、それらはそれぞれ特徴的なUV吸
収を示すので、新規感光性材料としてそれらを利用でき
る。

【0003】

【従来技術】一般式

【0004】

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 は、アルキル基、アリール基、アラ
ルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ

(式中、 m 、 n 、 p は、 $2 \leq m+n \leq 6$ 、 $p \geq 2$ の関
係を満たす整数を表わす。)で表わされる骨格を有するポ
リシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合に不飽和有機
化合物を挿入させ、ビス(シリル)有機基骨格を有する
ポリシロキサン系ケイ素化合物を製造した例は知られて
いない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ケイ素-ケ
イ素結合を有するポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ
素結合に不飽和有機化合物を挿入させ有機基で主鎖を修
飾したポリシロキサン化合物を製造する方法、それによ
り得られる新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、およ
び、それらを用いる新規な感光性材料を提供することを
その課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題
を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、パラジウム触媒存
在下、ケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合
物のケイ素-ケイ素結合に有機不飽和化合物が速やかに
挿入するという新規な事実を見だし、それに基づいて
本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明によれば、パラジウム触
媒存在下、少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を有す
るポリシロキサン化合物を、有機不飽和化合物と反応さ
せることを特徴とする、ビス(シリル)有機基骨格を有
するポリシロキサン化合物の製造方法、それにより得ら
れる新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、およびそれ
を用いた新規な感光性材料が提供される。

【0008】本発明において原料として用いられる少な
くとも一つのケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサ
ン化合物は、一般式

(II-a)

基、アラルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、もし
くはハロゲン原子の中から選ばれる互いに同一もしくは相

異なる1価の基を表わし、 m 、 n 、 p は、 $2 \leq m+n \leq 6$ 、 $p \geq 2$ の関係を満たす整数を表わす。)で表わされる骨格を有するポリシロキサンである。式(I I I-a)中の置換基 R^1 、 R^2 を例示すればハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子等、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基等、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等、アルケニル基としてはスチリル基、ビニル基、アリル基等、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等、アリーロキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等、アラルキルオキシ基としてはベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、ナフチルメチルオキシ基等、アルケニルオキシ基としてはスチリルオキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基等が挙げられる。それらの置換基等を有する一般式(I I I-a)で表わされるポリシロキサン化合物を例示すれば、ポリ[オキシ(テトラメチルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(ヘキサメチルトリシラニレン)]、ポリ[オキシ(オクタメチルテトラシラニレン)]、ポリ[オキシ(デカメチルペンタシラニレン)]、ポリ[オキシ(ドデカメチルヘキサシラニレン)]、ポリ[オキシ(テトラエチルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1, 2, 2-トリメチル-2-フェニルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1, 2-ジメチル-1, 2-ジフェニルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(テトラフェニルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1, 2-ジベンジル-1, 2-ジメチルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1, 2-ジメチル-1, 2-ジスチリルジシラニレン)]、ポリ[オキシ(テトラメトキシジシラニレン)]、ポリ[オキシ(テトラフェノキシジシラニレン)]、ポリ[オキシ(1, 2-ベンジルオキシ-1, 2-ジメチルジシラニレン)]、ポリ[オキシ[1, 2-ジメチル-1, 2-ジ(ビニルオキシ)ジシラニレン]]、ポリ[オキシ(1, 2-ジクロロ-1, 2-ジメチルジシラニレン)]等を挙げることができる。

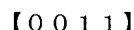
【0009】一方、本発明において用いられる不飽和有機化合物は、アセチレン類、キノン類等の不飽和有機化合物である。この中のアセチレン類は、一般式



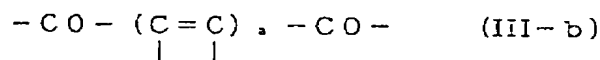
(式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シロキシアリル基、アルコキシカルボニル基、あるいはシリル基の中から選ばれる互いに同一あるいは相異なる1価の基を表わす。)で表わされるものである。式(I I I-a)中、 R^3 、 R^4 で表わされる基のうち水素原子以外のものを例示すると、アルキル基としては、メチル基、エチル基、ヘキシル基、オクチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等、

複素環基としては、チエニル基、ピリジル基、フリル基等、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等、アリーロキシ基としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等、シロキシアリル基としては、トリメチルシロキシメチル基、2-トリメチルシロキシエチル基、3-トリメチルシロキシプロピル基等、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基等が挙げられる。また、 R^3 、 R^4 で表わされる基が、アリール基、複素環基を有する場合、環上の水素原子は他の基で置換されていても差し支えなく、このような置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シロキシ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。したがって、上記一般式(I I I-a)で表わされるアセチレン類を例示すれば、無置換アセチレン、プロピン、1-ブチン、1-オクテン、1-デシン、フェニルアセチレン、4-トリメチルシロキシフェニルアセチレン、4-エチニル-N, N-ジメチルアニリン、2-エチニルナフタレン、2-エチニルチオフェン、4-エチニルピリジン、エチルエチニルエーテル、フェニルエチニルエーテル、3-トリメチルシロキシプロピン、プロピオール酸エチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル、トリメチルシリルアセチレン、クロロジメチルシリルアセチレン等を挙げることができる。

【0010】また、本発明において用いられるキノン類は、環内炭素数が20以下の芳香族化合物を母体化合物とし、一般式



【化4】

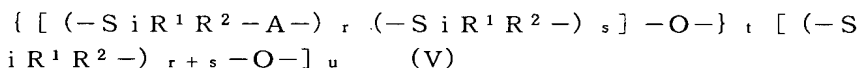


(式中、 a は0以上3以下の整数を表わす。)で表わされる骨格を有するキノン類であり、環上の水素原子が、炭化水素基(メチル基、エチル基、tert-ブチル基等)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、含酸素基(メトキシ基、アセチル基、メトキシカルボニル基等)、含窒素基(シアノ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基等)、もしくは含硫黄基(クロロスルホニル基、メシル基、メタンスルフィニル基、メチルチオ基等)等の1価の基で置換されていても差し支えない。それらキノン類を例示すれば、oまたはp-ベンゾキノ、2, 5-ジメチル-p-ベンゾキノ、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-ベンゾキノ、2, 5-tert-ブチル-p-ベンゾキノ、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-p-ベンゾキノ、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジアノ-p-ベンゾキノ、2-メトキシ-p-ベンゾキノ、1, 2または1, 4-ナフトキノ、1, 2-ナフトキノ-4-スルホニル=クロリ

ド、1, 2または1, 4-アントラキノ、9, 10-フェナントレンキノ、1, 6-ピレンキノ、3, 10-ペリレンキノ等が挙げられる。

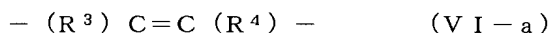
【0012】反応に供される不飽和有機化合物の量は、原料ケイ素化合物におけるケイ素-ケイ素結合の数をmとし、生成物において導入される有機基の数をnとすると、所望のn/m比に応じて任意に選ぶことができるが、原料ケイ素化合物に対するモル比は1/m以上、通常は1/mから10である。

【0013】本発明において用いられるパラジウム触媒としては、パラジウム錯体、パラジウム塩、担持パラジウム触媒等、各種のものを使用できる。それらをさらに具体的に示すと、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジ-μ-クロロビス(π-アリル)ニパラジウム、ジクロロ(η-1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジ-オ-ドビス(ジエチルフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリブチルホスフィン)パラジウム、ジブプロモ[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリ-ο-トリルホスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、活性炭担持パラジウム等が挙げられる。これらの錯体、塩*



(式中、R¹、R²は、前記式(I I-a)中のものと同じである。またAは2価の有機基を表わし、r、s、t、uは、r ≥ 1、s ≥ 1、2 ≤ r + s ≤ 6、t ≥ 1、u ≥ 0、t + u ≥ 2の関係を満たす整数を表わす。)

【0018】一般式(V)中、Aはアルケニレン基、ジオキシアリーレン基等の2価の有機基で、Aがアルケニレン基、ジオキシアリーレン基である場合には、それらはそれぞれ下記の一般式(V I-a)、(V I-b)で表わされる。



(式中、R³、R⁴は、式(I I I-a)中のものと同じである。)



(式中、R⁵は、環内炭素数20以下の芳香族炭化水素化合物から、最短b個(b=0, 2, 4, または6)の環内炭素原子で隔てた2個の環内炭素原子にそれぞれ結合した2個の水素原子を取り除いて得られる2価の芳香環基を表わす。R⁵の具体例としてはο-又はp-フェニレン、1, 2-又は1, 4-ナフチレン、9, 10-フェナントリレン等が挙げられる。)

【0019】本発明のポリシロキサン系ケイ素化合物の分子量は、通常500~1000000、好ましくは2

*等は、2種以上同時に用いたり、上記例示した金属錯体に含まれる配位子や1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサ-4-エチルビシクロ[2. 2. 2]オクタンやトリメチルホスファイト等の配位子と共存させて使用することもできる。

【0014】パラジウム触媒のポリシロキサン化合物あるいは不飽和有機化合物に対するモル比は、任意に選ぶことができるが、通常、ポリシロキサン化合物の1モル構成繰返し単位に対し0. 00001~0. 5モルの範囲である。

【0015】本発明の反応は、0℃以上、好ましくは20~200℃の反応温度で実施される。また、本発明の方法は溶媒の有無にかかわらず実施できるが、溶媒を用いる場合は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、デカリン等の炭化水素溶媒やジブチルエーテル等のエーテル系溶媒の他、原料のポリシロキサン化合物および不飽和有機化合物と反応するものを除いた各種の有機溶媒を用いることができる。

【0016】反応混合物からの目的生成物の分離精製は、一般に蒸留、クロマトグラフィー、再結晶または再沈殿等の有機化学的に通常用いられる手段により、容易に達せられる。

【0017】また、本発明により提供される新規なポリシロキサン系ケイ素化合物は、下記の一般式(V)で表わされるものである。

000~500000であるがこれに限定されるものではない。

【0020】本発明の方法によれば、ケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物のケイ素-ケイ素結合部位の一部あるいは全部を、1, 2-ビスシロキシアリケン骨格あるいはビスシロキ芳香環骨格等に変換することができる。こうして得られた高分子ケイ素化合物が、残存ケイ素-ケイ素結合や二重結合、各種の芳香環等の感光性部位を有する場合、それらは溶液あるいは薄膜状態で光照射により一般に分子量低下を起こす。したがって、これらポリシロキサン系ケイ素化合物は、ポジ型感光材料として利用できる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】実施例1

ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0. 008mmol、1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサ-4-エチルビシクロ[2. 2. 2]オクタン0. 016mmol、ポリ[オキシ(テトラメチルジシラニレン)](重量平均分子量 1. 6 × 10⁵、分子量分布

指数(重量平均分子量/数平均分子量) 2.8、1分子当りのケイ素-ケイ素結合の平均個数433個) 52.8mg(構成繰返し単位当り0.40mmol)、フェニルアセチレン 0.48mmol、およびベンゼン 0.1mlを窒素下、封管中120℃で2時間加熱した。褐色反応溶液にベンゼンを加えろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。褐色濃縮物をベンゼン-エタノールから再沈殿させた結果、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の55%にフェニルアセチレンが挿入した淡褐色高粘性液体の高分子ケイ素化合物(オキシ(1,1,4,4-テトラメチル-2または3-フェニル-1,4-ジシラ-2-ブテニレン)およびオキシ(テトラメチルジシラニレン)を構成繰返し単位とし、それらの存在比が55:45である共重合体型の高分子ケイ素化合物)が59.0mg(構成繰返し単位当り0.31mmol、収率78%)得られた。

【0023】この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量(標準ポリスチレン基準): 2.7×10^4

分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量): 2.9

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ -0.12 -0.41 (m, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 6.18-6.42 (m, HC=), 6.91-7.35 (br m, ベンゼン環プロトン) ppm (-0.12-0.41のシグナルと6.18-6.42のシグナルとの積分強度比は21.8:1。)

IR (KBr): 1596 w, 1576 w, 1544 w, 1490m, 1442 w, 1404 w, 1292 w, 1254 s, 1204 w, 1030 s, 924 m, 846 s, 822 s, 780 s, 736 m, 698 s, 542 w, 476 m cm^{-1}

UV (THF): λ_{max} 255 nm

【0024】実施例2

フェニルアセチレン 0.48mmolのかわりに、9,10-フェナントレンキノン 0.44mmolを用いる他は、実施例1と同様に、反応、ろ過および濃縮を行い、得られた褐色濃縮物をベンゼン-イソプロピルアルコールから再沈殿させた結果、淡黄色固体の高分子ケイ素化合物、ポリ[オキシ(ジメチルシリレン)オキシ-9,10-フェナントリレンオキシ(ジメチルシリレン)]が57.7mg(構成繰返し単位当り0.17mmol、収率42%)得られた。

【0025】この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量(標準ポリスチレン基準): 2.5×10^4

分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量):

2.3

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ -0.05 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 7.27-7.49 (m, 4H, フェナントレン環プロトン), 8.03, 8.07, and 8.52 (それぞれs, 4H, フェナントレン環プロトン) ppm

UV (THF): λ_{max} 261, 302, 314 nm

【0026】実施例3

ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.003mmol、1-ホスファ-2,6,7-トリオキサ-4-エチルピシクロ[2.2.2]オクタン0.006mmol、ポリ[オキシ(テトラメチルジシラニレン)](重量平均分子量 1.6×10^5 、分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量) 2.8、1分子当りのケイ素-ケイ素結合の平均個数433個) 66.0mg(構成繰返し単位当り0.50mmol)、9,10-フェナントレンキノン 0.15mmol、およびベンゼン0.1mlを窒素下、封管中120℃で1.5時間加熱した。褐色反応溶液にベンゼンを加えろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。褐色濃縮物をベンゼン-イソプロピルアルコールから再沈殿させた結果、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の27%に9,10-フェナントレンキノンが挿入したゴム状灰色固体の高分子ケイ素化合物(オキシ(ジメチルシリレン)オキシ-9,10-フェナントリレンオキシ(ジメチルシリレン)およびオキシ(テトラメチルジシラニレン)を構成繰返し単位とし、それらの存在比が27:73である共重合体型の高分子ケイ素化合物)が53.8mg(構成繰返し単位当り0.29mmol、収率57%)得られた。

【0027】この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量(標準ポリスチレン基準): 1.8×10^5

分子量分布指数(重量平均分子量/数平均分子量): 2.9

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ -0.07 -0.30 (m, 12H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 7.22-7.63, 8.00-8.27, 8.41-8.68 (それぞれm, 8H, フェナントレン環プロトン) ppm (-0.07-0.30のシグナルと8.41-8.68のシグナルとの積分強度比は22.0:1。)

IR (KBr): 1618 m, 1602 m, 1494 m, 1454m, 1344 m, 1252 s, 1062 s, 1034 s, 930 m, 842 s, 810 s, 770 s, 758 s, 726m cm^{-1}

UV (THF): λ_{max} 264, 304, 31

6 nm

【0028】実施例4

ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム 0.003 mmol、1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサ-4-エチルピシクロ [2. 2. 2] オクタン 0.006 mmol のかわりにジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.003 mmol、9, 10-フェナントレンキノン 0.15 mmol のかわりに1, 4-ベンゾキノン 0.15 mmol をそれぞれ用いる他は、実施例3と同様に、反応、ろ過および濃縮を行い、得られた褐色濃縮物をベンゼン-メチルアルコールから再沈殿させた結果、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の28%に1, 4-ベンゾキノンが挿入した淡褐色高粘性液体の高分子ケイ素化合物（オキシ（ジメチルシリレン）オキシ-p-フェニレンオキシ（ジメチルシリレン）およびオキシ（テトラメチルジシラニレン）を構成繰り返し単位とし、それらの存在比が28:72である共重体型の高分子ケイ素化合物）が66.7 mg（構成繰り返し単位当り0.41 mmol、収率82%）得られた。

【0029】この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量（標準ポリスチレン基準）： 1.8×10^5

分子量分布指数（重量平均分子量/数平均分子量）：2.4

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) : δ 0.04-0.31 (m, 12H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 6.69-6.74 (m, 4H, ベンゼン環プロトン) ppm (0.04-0.31のシグナルと6.69-6.74のシグナルとの積分強度比は10.9:1.)

IR (neat) : 1503 s, 1402 m, 1250 s, 1050 s, 930 s, 836 m, 800 s, 766 s, 680 m, 642 m, 520 w cm^{-1}

UV (THF) : λ_{max} 290 nm

【0030】実施例5

実施例3で得られた高分子ケイ素化合物のベンゼン溶液（3 mg / 1 ml）に低圧水銀灯（30 W）で紫外光を照射したところ、高分子ケイ素化合物の重量平均分子量は、未照射時の 1.8×10^5 から、100分照射後の 10^5 、300分照射後の 10^4 に順次低下することがわかった。

*

元素分析	測定値	C	47.45%,	H	7.85%
	計算値	C	47.74%,	H	7.79%

【0032】実施例7

ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.003 mmol、ポリ [オキシ（テトラメチルジシラニレン）]（重量平均分子量 1.6×10^5 、分子量分布指数（重量平均分子量/数平均分子量）2.8、

*【0031】実施例6

加熱時間を1.5時間から40分にする他は、実施例3と同様に反応を行なった。褐色反応溶液にベンゼンを加え、フロリジルカラムを通した。無色の流出液を減圧下濃縮すると、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の22%に9, 10-フェナントレンキノンが挿入したゴム状淡灰色固体の高分子ケイ素化合物（オキシ（ジメチルシリレン）オキシ-9, 10-フェナントリレンオキシ（ジメチルシリレン）およびオキシ（テトラメチルジシラニレン）を構成繰り返し単位とし、それらの存在比が22:78である共重体型の高分子ケイ素化合物）が88.5 mg（構成繰り返し単位当り0.50 mmol、収率100%）得られた。この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータ等は以下の通りであった。

重量平均分子量（標準ポリスチレン基準）： 1.8×10^5

分子量分布指数（重量平均分子量/数平均分子量）：2.4

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) : δ -0.09-0.37 (m, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 7.11-7.68, 8.02-8.31, および 8.45-8.72 (それぞれ m, フェナントレン環プロトン) ppm (-0.09-0.37のシグナルと8.45-8.72のシグナルとの積分強度比は12.2:1.)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) : δ -0.2, 0.4, 1.4, および 2.0 (C-Si), 122.2, 123.1, 123.4, 124.8, 126.2, 127.6, 129.5, 129.8, 136.4, および 136.7 (フェナントレン環炭素) ppm

IR (neat) : 1620 m, 1603 m, 1493 m, 1456 m, 1425 m, 1404 m, 1375 m, 1357 m, 1342 m, 1251 s, 1183 m, 1116 m, 1036 s, 932 m, 843 s, 804 s, 766 s, 725 m, 681 m, 646 cm^{-1}

UV (THF) : λ_{max} (ϵ (構成繰り返し単位当り)) 257 (1.2×10^4), 273 (4.0×10^3), 297 (2.6×10^3), 309 (2.9×10^3) nm

1分子当りのケイ素-ケイ素結合の平均個数433個）66.0 mg（構成繰り返し単位当り0.5 mmol）、1, 4-ベンゾキノン 0.15 mmol、およびベンゼン 0.1 ml を窒素下、封管中120℃で40分加熱した。褐色反応溶液にベンゼンを加え、フロリジ

ルカラムを通した。淡黄色の流出液を減圧下濃縮すると、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の22%に1, 4-ベンゾキノが挿入した淡褐色高粘性液体の高分子ケイ素化合物（オキシ（ジメチルシリレン）オキシ-p-フェニレンオキシ（ジメチルシリレン）およびオキシ（テトラメチルジシラニレン）を構成繰返し単位とし、それらの存在比が22:78である共重合体型の高分子ケイ素化合物）が53.7mg（構成繰返し単位当り0.34mmol、収率69%）得られた。この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータ等は以下の通りであった。

重量平均分子量（標準ポリスチレン基準）：2.5 x 10⁵

分子量分布指数（重量平均分子量/数平均分子量）：3.5

元素分析	測定値	C	40.74%,
	計算値	C	40.94%,

【0033】実施例8

ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.003mmolのかわりにジクロロビス（トリエチルホスフィン）パラジウム 0.003mmolを用い、加熱時間を40分から15分とする他は、実施例7と同様に、反応および後処理を行なった結果、原料ケイ素化合物のケイ素-ケイ素結合の22%に1, 4-ベンゾキノが挿入した淡黄色高粘性液体の高分子ケイ素化合物（オキシ（ジメチルシリレン）オキシ-p-フェニレンオキシ（ジメチルシリレン）およびオキシ（テトラメチルジシラニレン）を構成繰返し単位とし、それらの存在比が22:78である共重合体型の高分子ケイ素化合物）が51.8mg（構成繰返し単位当り0.33mmol、収率66%）得られた。この高分子ケイ素化合物の物性値およびスペクトルデータは以下の通りであった。

重量平均分子量（標準ポリスチレン基準）：1.1 x 10⁵

分子量分布指数（重量平均分子量/数平均分子量）：2.2

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) : δ 0.02-0.31 (m, H₃C-Si), 6.73 (br

*¹H-NMR (CDCl₃, TMS) : δ 0.11-0.24 (m, H₃C-Si), 6.72 (br s, ベンゼン環プロトン) ppm (0.11-0.24のシグナルと6.72のシグナルとの積分強度比は13.6:1。) ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) : δ -0.7, -0.3, 1.5, および2.0 (C-Si), 120.36, 120.42, 148.6, 148.9, および 149.1 (ベンゼン環炭素) ppm

IR (neat) : 1506 s, 1404 m, 1251 s, 1054 s, 932 s, 835 s, 816 s, 799 s, 766 s, 681 m, 646 m cm⁻¹

UV (THF) : λ_{max} (ε (構成繰返し単位当り)) 283 (5.2 x 10²) nm

H 8.05%
H 8.32%

s, ベンゼン環プロトン) ppm (0.02-0.31のシグナルと6.73のシグナルとの積分強度比は13.5:1。)

IR (neat) : 1506 s, 1404 m, 1251 s, 1054 s, 932 s, 835 s, 801 s, 768 s, 683 m, 646 m cm⁻¹

UV (THF) : λ_{max} (ε (構成繰返し単位当り)) 285 (4.4 x 10²) nm

【0034】

【発明の効果】本発明の方法により、アセチレン類あるいはキノン類等の入手容易な不飽和有機化合物、および少なくとも一つのケイ素-ケイ素結合を有するポリシロキサン化合物から、1, 2-ビスシリアルケン骨格あるいはビスシロキシ芳香環骨格等の有機基を有するポリシロキサン系ケイ素化合物を、簡単な操作で効率よく製造でき、またそれらの分離、精製も容易である。また、本発明により、1, 2-ビスシリアルケン骨格あるいはビスシロキシ芳香環骨格等で主鎖が修飾された新規なポリシロキサン系ケイ素化合物、およびそれを用いた新規な感光性材料が提供される。したがって、本発明の工業的意義は多大である。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132559

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

C08G 77/50
G03F 7/039
G03F 7/075
H01L 21/027

(21)Application number : 03-325315

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

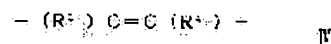
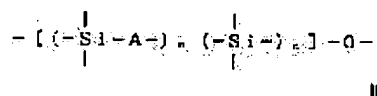
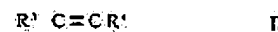
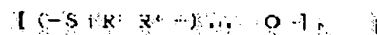
(22)Date of filing : 13.11.1991

(72)Inventor : TANAKA MASATO
YAMASHITA HIROSHI**(54) POLYSILOXANE COMPOUND, ITS PRODUCTION, AND PHOTSENSITIVE MATERIAL PREPARED THEREFROM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare effectively by a simple operation the subject compd. having a main chain modified with an org. chain by reacting a polysiloxane compd. having an Si-Si bond with an org. unsatd. compd. in the presence of a Pd catalyst to thereby insert the org. compd. into the Si-Si bond.

CONSTITUTION: A polysiloxane compd. having at least one Si-Si bond [e.g. a compd. of formula I (wherein R₁ and R₂ are each alkyl, aryl, aralkyl, alkenyl, or halogen; 2≤m+n≤6; and p≥2)] is reacted with an org. unsatd. compd. [e.g. an acetylene compd. of formula II (wherein R₃ and R₄ are each H, alkyl, aryl, heterocyclic, or silyl)] in the presence of a Pd catalyst to thereby insert the unsatd. compd. into the Si-Si bond of the polysiloxane compd., thus giving the objective compd. having a main chain of formula III {wherein A is a divalent org. group [e.g. a group of formula IV (wherein R₃ and R₄ are each as defined above)]; and (m) and (n) are each as defined above}.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.1991

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 1991511

[Date of registration] 22.11.1995

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

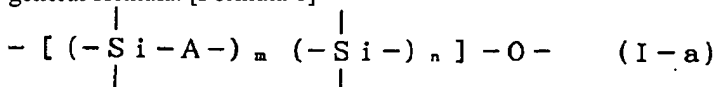
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An unsaturation organic compound is made to insert in at least one of the silicon-silicon combination of a polysiloxane compound which has at least one silicon-silicon combination under palladium-catalyst existence, and it is a general formula. [Formula 1]



(-- A expresses a divalent organic machine among a formula, and m and n express the integer with which the relation of $m \geq 1$, $n \geq 1$, and $2 \leq m+n \leq 6$ is filled The manufacture method of the polysiloxane system silicon compound characterized by obtaining the compound which has the frame expressed with).

[Claim 2] The polysiloxane compound which has at least one silicon-silicon combination is a general formula $[(-SiR_1 R_2-)_{m+n}-O]_p$. (II-a)

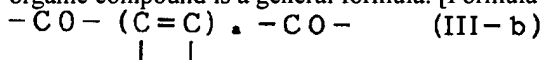
(-- R1 and R2 are chosen among a formula from an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, an ARUKENIRU machine, an alkoxy group, an aryloxy machine, an aralkyloxy machine, an alkenyloxy machine, or a halogen atom -- mutually the same -- or -- difference -- expressing a univalent basis, m, n, and p express the integer with which the relation of $2 \leq m+n \leq 6$ and $p \geq 2$ is filled Method according to claim 1 characterized by what is expressed with).

[Claim 3] An unsaturation organic compound is general formula $R_3 C^*CR_4$. (III-a)

(-- R3 and R4 are chosen among a formula from a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a heterocycle machine, an alkoxy group, an aryloxy machine, a siloxy alkyl group, an alkoxy carbonyl group, or a silyl machine -- mutually the same -- or -- difference -- a univalent basis is expressed the acetylene expressed with) -- it is -- the divalent organic machine A -- general formula-(R3) $C=C(R_4)-$ (IV-a)

(-- R3 and R4 are the same as the thing in the aforementioned formula (III-a) among a formula Method according to claim 1 or 2 characterized by what is expressed with).

[Claim 4] An endocyclic carbon number uses 20 or less aromatic compound as a parent compound, and an unsaturation organic compound is a general formula. [Formula 2]



(-- a expresses or more 0 three or less integer among a formula the quinones which have the frame expressed with) -- it is -- the divalent organic machine A -- general formula-O-R5-O- (IV-b)

(-- R5 expresses among a formula the divalent ring machine which removes two hydrogen atoms combined with two endocyclic carbon atoms separated by the endocyclic carbon atom of the b shortest ($b=0, 2, 4$ or 6), respectively, and is obtained from a 20 or less endocyclic carbon number aromatic-hydrocarbon compound Method according to claim 1 or 2 characterized by being the dioxy arylene machine expressed with).

[Claim 5] General formula $\{[(-SiR_1R_2-A-)r(-SiR_1R_2-)s]-O\}_t [(-SiR_1R_2-)r+s-O]_u$ (V)

the inside of a formula, R1, and R2 -- an alkyl group, an aryl group, and an aralkyl machine -- An ARUKENIRU machine, an alkoxy group, an aryloxy machine, an aralkyloxy machine, it is chosen from an alkenyloxy machine or a halogen atom -- mutually the same -- or -- difference -- a univalent basis is expressed, A expresses a divalent organic machine, and r, s, t, and u express the integer with which the relation of $r \geq 1$, $s \geq 1$, $2 \leq r+s \leq 6$, $t \geq 1$, $u \geq 0$, and $t+u \geq 2$ is filled The polysiloxane system silicon compound characterized by what is expressed.

[Claim 6] The divalent organic machine A is general formula-(R3) $C=C(R_4)-$. (VI-a)

(-- R3 and R4 are chosen among a formula from a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a heterocycle machine, an alkoxy group, an aryloxy machine, a siloxy alkyl group, an alkoxy carbonyl group, or a silyl machine -- mutually the same -- or -- difference -- a univalent basis is expressed Polysiloxane system silicon compound of the claim 5 characterized by being the alkenylene group expressed with).

[Claim 7] The divalent organic machine A is general formula-O-R5-O-. (VI-b)

(-- R5 expresses among a formula the divalent ring machine which removes two hydrogen atoms combined with two endocyclic carbon atoms separated by the endocyclic carbon atom of the b shortest ($b=0, 2, 4$ or 6), respectively, and is

obtained from a 20 or less endocyclic carbon number aromatic-hydrocarbon compound Polysiloxane system silicon compound of the claim 5 characterized by being the dioxy arylene machine expressed with).

[Claim 8] Photosensitive material characterized by having the polysiloxane system silicon compound indicated by claims 5-7.

[Translation done.]